

University of Groningen

Template polymerization of N-vinylimidazole along poly(methacrylic acid) in water

Grampel, Hendrik Theodorus van de

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1990

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Grampel, H. T. V. D. (1990). *Template polymerization of N-vinylimidazole along poly(methacrylic acid) in water*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. [s.n.].

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Template polymerisaties zijn polymerisaties waarbij radicalen gedurende het grootste gedeelte van hun bestaan langs het template polymeer groeien. In het algemeen kan de template invloed hebben op de polymerisatiesnelheid, als ook op het molecuulgewicht en de tacticiteit van het bijgevoormde polymeer. De gevonden effecten worden template effecten genoemd. Het belangrijkste doel van dit promotie onderzoek was het bestuderen van de template effecten van de polymerisatie van N-vinylimidazool (VIm) langs poly(methacrylzuur) (PMAA) in water bij 50°C, waarbij het HCl zout van 2,2'-azobis(2-amidinopropaan) (AAP) als initiator fungeerde.

Teneinde de polymere effecten op een juiste wijze in te schatten werd een tweetal referentie polymerisaties onderzocht, te weten de conventionele polymerisatie en de blanco polymerisatie (Hoofdstuk 2). De conventionele polymerisatie van VIm vertoonde een afwijking van de klassieke kinetiek bij $[VIm]_0 > 0.25 \text{ M}$, waarbij de orde in monomeer concentratie van 1 naar 0 veranderde. Dit kon verklaard worden door de aanwezigheid van een degradatieve additie van een radicaal aan het monomeer, hetgeen leidde tot lage polymerisatiesnelheden en lage molecuulgewichten van het bijgevoormde poly(N-vinylimidazool) (PVIm). Deze nevenreactie kon volledig onderdrukt worden door de pH van de oplossing te verlagen beneden pH 3, waardoor snelheden en molecuulgewichten weer toenamen. Echter, bij $[VIm]_0 < 0.25 \text{ M}$ waarbij geen degradatieve ketenoverdracht optrad, leidde de pH verlaging tot een snelheidsafname in plaats van toename. Dit werd verklaard door het optreden van electrostatistische repulsies tussen het geladen radicaal en het geprotoneerde monomeer.

In de blanco reactie van VIm in aanwezigheid van isoboterzuur (IBA), een laag molecuulair gewicht analogon van PMAA, bleek de degradatieve additie pas op te treden by $[VIm]_0 > 0.45 \text{ M}$, hetgeen werd toegeschreven aan interacties tussen VIm en IBA. Het onderdrukken van deze degradatieve additie door middel van template polymerisatie was een tweede doel van dit onderzoek.

In eerste instantie werden template polymerisaties bestudeerd door de template concentratie te variëren bij constante monomeer concentratie (Hoofdstuk 3). De polymerisatie snelheid in aanwezigheid van conventioneel PMAA (cv-PMAA) bleek tot

een factor 6 hoger te zijn in vergelijking met de conventionele en blanco polymerisatie. Er konden drie gebieden onderscheiden worden in de curve van relatieve snelheid R_{rel} uitgezet tegen de template concentratie: gebied A voor $[PMAA]/[VIm]_0 < 0.45$ met $R_{rel} = 1$, gebied B voor $0.45 < [PMAA]/[VIm]_0 < 1$ waarin R_{rel} sterk toenam, en gebied C voor $[PMAA]/[VIm]_0 > 1$ met een constante hoge R_{rel} . De AB overgang, die samenviel met complex-vorming tussen PVI_m en PMAA, werd verklaard door radicaal groei langs de template ketens van radicalen die de kritische ketenlengte voor complexering met de PMAA ketens hadden bereikt. Propagatie van deze template-geassocieerde radicalen met geadsorbeerde monomeren leidde tot snelheidsverhogingen door een combinatie van vertraging van terminatie reacties, onderdrukking van de degradatieve additie, en onderdrukking van electrostatische repulsies tussen geladen radicalen en monomeren. De BC overgang kon worden toegeschreven aan template groei van de maximale hoeveelheid gecomplexeerde radicalen.

De kinetiek van de template polymerisatie werd onderzocht om te bewijzen dat degradatieve additie werd onderdrukt door template groei van radicalen (Hoofdstuk 4). Uit de gevonden eerste orde in $[VIm]_0$ bij constante $[PMAA]/[VIm]_0$, werd geconcludeerd dat PMAA de degradatieve additie op drie manieren beïnvloedde: 1) degradatieve additie is niet mogelijk in geval van template-geassocieerde radicalen door propagatie met geadsorbeerde monomeren, 2) monomeer adsorptie door de template verlaagt $[VIm]_0$ in oplossing waardoor hogere overall monomeer concentraties gebruikt kunnen worden voordat degradatieve additie optreedt, 3) template polymerisatie leidt nog tot aanzienlijke snelheidsverhogingen indien degradatieve additie al optreedt in oplossing. Uit de 0.4e orde in $[AAP]_0$ werd geconcludeerd dat terminatie van een template-geassocieerd radicaal mogelijk was met een andere geassocieerd radicaal (template terminatie), met een klein radicaal in oplossing (cross-terminatie), of via radicaal occlusie.

De molecuulgewichten van het gevormde PVI_m werden bepaald voor variatie van $[PMAA]/[VIm]_0$, $[VIm]_0$, $[AAP]_0$ en molecuulgewicht van de template (Hoofdstuk 5). Molecuulgewichten waren tot 70 maal hoger dan polymeren gesynthetiseerd door middel van conventionele of blanco polymerisatie. Molecuulgewichten bleken ook 9 keer hoger

te zijn dan het template molecuulgewicht als gevolg van het overspringen van een radicaal naar ander template ketens bij het bereiken van een template ketenuiteinde. Op basis van een vergelijking tussen molecuulgewichten en snelheidsverhogingen als functie van $[PMAA]/[VIm]_0$ (zie A, B en C gebied), kon geconcludeerd worden dat het gemiddelde molecuulgewicht van PVIm extra wordt verhoogd door template terminatie, terwijl cross-terminatie en radicaal occlusie pas belangrijk worden bij hoge $[PMAA]/[VIm]_0$. Primaire terminatie van template-geassocieerde radicalen is ook mogelijk door een verhoogde lokale concentratie van de cationische initiator bij de template keten. Dit kon afgeleid worden uit de positieve invloed van toegevoegd zout NH_4Cl op de polymerisatiesnelheid en het molecuulgewicht. Het gebruik van PMAA's met een hoger molecuulgewicht leidde ook tot hogere snelheden en hogere molecuulgewicht- en van het gevormde PVIm. De afhankelijkheid van R_{rel} en \bar{M}_v van het molecuulgewicht van de template bleek gerelateerd te zijn aan de grootte van het template effect.

Complexeringsexperimenten werden uitgevoerd om een beter inzicht te krijgen in de relatie tussen radicaal complexering met de template en het hierna optredende template effect, hetgeen de bepalende factor is voor de AB en BC overgangen. Het bleek dat de kritische ketenlengte van een radicaal voor complexering met de template bepaald werd door zowel de radicaallengte alsook door zijn ladingsdichtheid. De pH, die de ladingsdichtheid bepaalt, kon gevarieerd worden door het veranderen van de template-monomeer verhouding. Het bleek dat onafhankelijk van de monomeer concentratie de pH constant was voor een bepaalde template-monomeer verhouding. Curves van R_{rel} versus $[PMAA]/[VIm]_0$ zijn daarom onafhankelijk van de monomeer concentratie. Naast deze thermodynamische overweging, bleek de AB overgang ook een kinetisch aspect te bevatten, hetgeen aangetoond werd door de pH bij beginnende complexering te relateren aan de monomeer conversie in het template systeem (Hoofdstuk 6). Maximale radicaal complexering bij de BC overgang werd bewezen door calorimetrische metingen waarbij de grootste hoeveelheid warmte werd ontwikkeld bij de 1:1 complexering tussen PVIm en PMAA voor een pH corresponderend met de BC overgang. Bestudering van aggregatie processen als functie van de polymerisatie condities leidde tot de conclusie dat snelheidsverhogingen niet door deze processen veroorzaakt worden.

De invloed van de tacticiteit van de template werd bestudeerd met behulp van isotactisch (it) en syndiotactisch (st) PMAA van verschillende molecuulgewichten (Hoofdstuk 7). De polymerisatie kon beschreven worden met hetzelfde mechanisme als ontwikkeld voor conventioneel (cv) PMAA. De maximale snelheidsverhogingen volgden de orde $it < st < cv$. Complexeringsmetingen toonden aan dat een geringere hoeveelheid radicalen propageerde langs de isotactische template; een geringere versnelling voor st-PMAA werd waarschijnlijk veroorzaakt door een lagere propagatie snelheid van het radicaal langs de template. Beide verklaringen werden ondersteund door een verschillende afhankelijkheid van de polymerisatiesnelheid en \bar{M}_v van het template molecuulgewicht.

De tacticiteit van het gevormde PVIm bleek onafhankelijk van de template tacticiteit te worden bij hoger template molecuulgewicht. Aangevoerd kon worden dat in alle gevallen radicalen langs de keten groeiden. De gevonden tacticiteit voldeed aan Bernoulli statistiek behalve in die gevallen waarbij relatief korte template ketens werden gebruikt. Hierbij traden bovendien de grootste stereoregulaire effecten op, waarbij PVIm meer de tacticiteit van de template aannam. Op basis van deze gegevens werd geconcludeerd dat PVIm en PMAA een slecht passend complex vormen.

De gevormde template complexen werden bestudeerd met behulp van DSC en FTIR (Hoofdstukken 6 en 7). Onafhankelijk van de tacticiteit van de template, bleek de anhydride-ring vorming van PMAA bij verhoogde temperatuur meer onderdrukt te worden in template complexen dan in synthetische complexen. Dit werd verklaard door de aanwezigheid van betere interacties tussen PVIm en PMAA in het template complex dan in het synthetische complex. Een langere radicaal groei langs templates met een hoger molecuulgewicht leidde tot template complexen met PMAA en PVIm in een 1:1 verhouding (gebaseerd op monomere eenheden).

Als laatste werd de invloed van gecrosslinkt PMAA (c-PMAA) op de polymerisatie van VIm bestudeerd met behulp van UV, calorimetrie, SEM en TEM (Hoofdstuk 8). Er werd vastgesteld dat het gedrag van synthetisch gecrosslinkte, maar flexible PMAA samples lag tussen rigide PMAA deeltjes die zich als micro-reactoren gedragen, en het lineaire PMAA, waar template polymerisatie en conventionele polymerisatie in de oplossing geïntegreerd zijn.

Een UV methode waarmee de afnemende monomeer concentratie in oplossing bepaald kon worden, en een calorimetrische techniek, waarmee uitsluitend polymerisatiewarmtes werden bepaald, bleken complementair te zijn. Snelheidsverhogingen tot een factor 4 werden verkregen voor de c-PMAA samples, verhogingen die geringe mate afnamen met toenemende crosslink dichtheid van de materialen. Deze waarden bleken in alle gevallen lager te zijn dan die verkregen voor de lineaire template, hetgeen werd toegeschreven aan de aanwezigheid van crosslinks die template groei hinderden.